第31卷 第2期
2017年2月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 2
Feb. 2017

Au改性$BaTiO_3$纳米颗粒在模拟太阳光照射下的光催化降解性能

县 涛[1] 邸丽景[1,2] 马 俊[1] 桑萃萃[1] 魏学刚[1] 周永杰[1]

1 青海师范大学物理系 西宁 810008

2 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050

摘 要 用聚丙烯酰胺凝胶法制备$BaTiO_3$纳米颗粒，然后用光还原法在其表面沉积Au颗粒，制备出Au/$BaTiO_3$复合光催化剂。使用X射线粉末衍射技术(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、紫外-可见光漫反射光谱(UV-Vis DRS)和荧光光谱(PL)等手段对样品进行了表征。结果表明：Au修饰没有改变$BaTiO_3$的晶体结构；粒径分布在5~20 nm的Au纳米颗粒，附着在$BaTiO_3$颗粒表面(平均粒径约为55 nm)；Au纳米颗粒的表面等离子体共振吸收效应(SPR)使Au/$BaTiO_3$对~560 nm处的可见光产生较强的吸收；与$BaTiO_3$单体相比，Au/$BaTiO_3$中光生电子和空穴的复合几率明显降低。同时，提出了Au纳米颗粒在$BaTiO_3$表面的形成机制。以偶氮染料亚甲基蓝(MB)作为目标降解物，在模拟太阳光的照射下研究了产物的光催化活性和光催化稳定性。结果表明：适量的Au修饰明显提高了$BaTiO_3$的光催化降解活性，且使Au/$BaTiO_3$具有良好的光催化稳定性。探讨了Au纳米颗粒改善$BaTiO_3$模拟太阳光光催化性能的机理。

关键词 光催化，$BaTiO_3$，纳米颗粒，Au，改性

中图分类号 TB383 **文章编号** 1005-3093(2017)02-0102-08

Photocatalytic Degradation Activity of $BaTiO_3$ Nanoparticles Modified with Au in Simulated Sunlight

XIAN Tao[1], DI Lijing[1,2], MA Jun[1], SANG Cuicui[1], WEI Xuegang[1], ZHOU Yongjie[1]

1 Department of Physics, Qinghai Normal University, Xining 810008, China

2 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Correspondent: XIAN Tao, Tel: (0971)6307663, E-mail: xiantao1204@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos. 51602170 & 11164022), “Chun Hui” Cooperation Project of Chinese Ministry of Education (No. Z2015046), Natural Science Foundation of Qinghai Province (No. 2016-ZJ-954Q), Youth Science Foundation of Qinghai Normal University

Manuscript received 2016-04-22; in revised form 2016-08-13

ABSTRACT $BaTiO_3$ nanoparticles were fabricated by gel method with polyacrylamide as raw material, and then Au nanoparticles were deposited on the surface of $BaTiO_3$ via a photocatalytic reduction method to yield Au/$BaTiO_3$ composite photocatalysts. The composite photocatalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results show that the $BaTiO_3$ particles undergo no structural change after the deposition of gold; The Au particles with size of 5-20 nm were deposited on the surface of $BaTiO_3$ particles with an average size of ~55 nm; The composites present

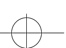
资助项目 国家自然科学基金(51602170, 11164022)，教育部“春晖计划”合作科研项目(Z2015046)，青海省自然科学基金青年项目(2016-ZJ-954Q)，青海师范大学中青年科研基金

收稿日期 2016-04-22 **定稿日期** 2016-08-13

作者简介 县 涛，男，1985年生，博士

通讯作者 县 涛，讲师，xiantao1204@163.com，研究方向为光催化材料

DOI 10.11901/1005.3093.2016.222



light absorbance centered around 560 nm due to the surface plasmon resonance (SPR) effect of Au nanoparticles; The Au/$BaTiO_3$ composites exhibit a reduction in recombination probability of photo-generated electrons and holes compared to bare $BaTiO_3$. In addition, the formation mechanism for Au nanoparticles on the surface of $BaTiO_3$ particles is proposed. The photocatalytic activity of the as-prepared composite photocatalyst was evaluated by the degradation of methylene blue (MB) under simulated sunlight irradiation, and the photocatalytic stability of the composites was also investigated. The results reveal that the photocatalytic activity of $BaTiO_3$ can be improved by the deposition of appropriate amount of gold, and moreover the composite photocatalyst exhibits good reusability. Finally, the promotion mechanism of Au particles on the simulated sunlight photocatalytic activity of $BaTiO_3$ is also discussed.

KEY WORDS photocatalysis, $BaTiO_3$, nanoparticles, Au, modification

应用光催化技术和太阳能可降解污染物和分解水制氢，是解决环境污染和能源短缺的理想技术[1-4]。钛氧化物是一类重要的光催化材料，是关注的焦点。$BaTiO_3$是一种典型的钛氧化物光催化剂，可降解并矿化包括甲基红、甲基橙和亚甲基蓝在内的多种有机染料[5-8]，具有强的光催化氧化还原能力，是一种潜在的光催化分解水制氢材料。半导体光催化反应：催化剂受光激发产生光生电子，和空穴、光生电荷向表面活性位点的迁移以及表面氧化还原反应。但是，$BaTiO_3$的带隙较宽，仅能被紫外光(约占太阳光能量的4%)所激发。同时，在向表面迁移的过程中光生电荷很容易复合，降低$BaTiO_3$的光催化效果。这些不足，限制了$BaTiO_3$光催化剂的应用。

在光催化剂表面修饰贵金属(Pt、Au和Ag等)纳米颗粒,可改善其光催化性能。一方面，这些贵金属纳米颗粒俘获催化剂中的光生电子，减小光生电子和空穴的复合几率，提高催化效率[9,10]。另一方面，贵金属纳米颗粒能吸收一定波长范围的可见光，产生表面等离子体共振效应(SPR)，使贵金属中的电子被激发并转移至催化剂导带，达到类似于染料敏化的改性效果，从而提高光催化性能；同时，SPR效应使贵金属颗粒附近的电磁场显著增强，提高近邻催化剂光生电荷的产量[11,12]。由此可见，贵金属修饰不仅可拓展光催化剂的光响应范围，还能提高其催化效率。

Liu等用光还原法制备Ag修饰$BaTiO_3$纳米管，Su等用超声加热方法将Ag纳米颗粒附着在$BaTiO_3$纳米立方体表面[13,14]。研究发现，贵金属修饰明显改善了$BaTiO_3$的紫外光光催化活性。但是，目前只考察了Au/$BaTiO_3$纳米复合薄膜在模拟太阳光下降解染料的性能[15]，但是薄膜纳米材料的比表面积较小，限制了催化性能的发挥。本文先用聚丙烯酰胺凝胶法制备$BaTiO_3$纳米颗粒，然后用光还原法在其表面沉积Au纳米颗粒，制备Au/$BaTiO_3$复合光催化剂，提出Au纳米颗粒的生长机制，还研究Au/$BaTiO_3$复合纳米颗粒在模拟太阳光辐照下光催化降解亚甲基蓝(MB)的性能并分析Au纳米颗粒改善$BaTiO_3$模拟太阳光光催化性能的机理。

1 实验方法

先用聚丙烯酰胺凝胶法制备出$BaTiO_3$纳米颗粒[5]，然后用光还原法将Au纳米颗粒沉积在$BaTiO_3$表面：将0.1 g $BaTiO_3$纳米颗粒和0.025 g草酸铵添加到100 ml蒸馏水中，随后向该悬浮液中滴加不同体积的氯金酸($HAuCl_4$)溶液(0.02 mol/L)，搅拌使混合均匀。向混合液中通入氮气并置于紫外灯下照射，搅拌反应30 min。在光照过程中溶液由白色逐渐转变为紫色，说明Au纳米颗粒已沉积在$BaTiO_3$表面。进行离心分离并将产物用蒸馏水洗涤数次，在真空干燥箱中干燥6 h得到最终的产物。分别向溶液中加入0.1、0.3、0.6和0.9 mL的氯金酸溶液，制备出不同Au含量的复合物。相应样品分别记为0.1Au/$BaTiO_3$，0.3Au/$BaTiO_3$，0.6Au/$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$。

光催化降解实验的过程如下：将0.1 g催化剂加入到200 mL的MB溶液(5 mg/L)中，得到悬浮液。在暗室中持续搅拌30 min，使催化剂均匀分散并使染料分子在其表面达到吸附-脱附平衡。将以上悬浮液置于200 W的氙灯下并伴以磁力搅拌，进行光催化降解反应。在光照过程中每间隔1 h取少量反应液，用离心方法去除催化剂颗粒，得到上层清夜。使用可见光分光光度计测定反应液的浓度(测试波长为665 nm)，得到MB的降解率$(C_0-C_t)/C_0\times100\%$，C_0和C_t分别为催化反应前和反应t时间后MB的浓度。同时，使用滤光片将模拟太阳光中波长小于420 nm的光滤掉，在其它实验条件不变的前提下完成可见光光催化实验。

为了评估Au/$BaTiO_3$复合物的光催化稳定性，对0.9Au/$BaTiO_3$样品进行循环光催化实验。具体步骤为：在反应结束后，催化剂经离心、洗涤和干燥后

回收。将回收的催化剂添加到新的MB溶液中，在相同条件下进行下一次光催化降解反应。

使用X射线粉末衍射仪(D8 Advanced)分析产物的物相。使用透射电子显微镜(JEM-2010)观察样品的微观形貌，并得到其选区电子衍射(SAED)图谱和能量色散X射线光谱(EDX)。使用配置积分球附件的紫外可见光分光光度计(TU-1901)测试样品的漫反射光谱(UV-Vis DRS)。使用荧光分光光度计检测样品的荧光光谱，激发波长为378 nm。使用全自动物理化学吸附仪分析样品的BET比表面积。

2 结果和讨论

图1给出了$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$样品的XRD图谱。从图1可以看出：两种样品的衍射峰均与$BaTiO_3$的标准衍射数据(PDF 05-0626)吻合的很好，说明在$BaTiO_3$纳米颗粒表面沉积Au未改变$BaTiO_3$的晶体结构。同时，在0.9Au/$BaTiO_3$样品的XRD图谱中未发现Au的特征衍射峰，因为复合样品中Au的含量相对较少，超出了XRD的检测范围。

所制备的$BaTiO_3$纳米颗粒呈类球形，表面光洁，平均粒径约为55 nm(图2a)。图2 a中的插图为$BaTiO_3$纳米颗粒的选区电子衍射花样，有明显的多晶衍射环，说明$BaTiO_3$颗粒是由若干个晶粒组成的多晶体。测得$BaTiO_3$纳米颗粒的BET比表面积为21.5 m^2/g。图2b是0.9Au/$BaTiO_3$样品的TEM照片，可以看出：$BaTiO_3$样品表面附着有细小颗粒(如图中箭头所示)，其粒径分布在5~20 nm。为了确定这些小颗粒的成分，分别对$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$两种样品进行EDX分析，结果如图2c和d所示。可以看出：两种样品同时含有Ba，Ti和O元素。从图2d中发现了Au元素的信号峰，表明附着在$BaTiO_3$表面的纳米颗粒含有Au元素。对0.9Au/$BaTiO_3$样品进行HRTEM分析，结果如图2e所示。由图中较小颗粒和较大颗粒的HRTEM插图可以发现两套晶格条纹，其中晶面间距约为0.23 nm对应于面心立方Au的(111)晶面，晶面间距约为0.39 nm对应于钙钛矿$BaTiO_3$的(100)晶面。以上结果表明，本文成功地将Au纳米颗粒沉积在$BaTiO_3$表面。

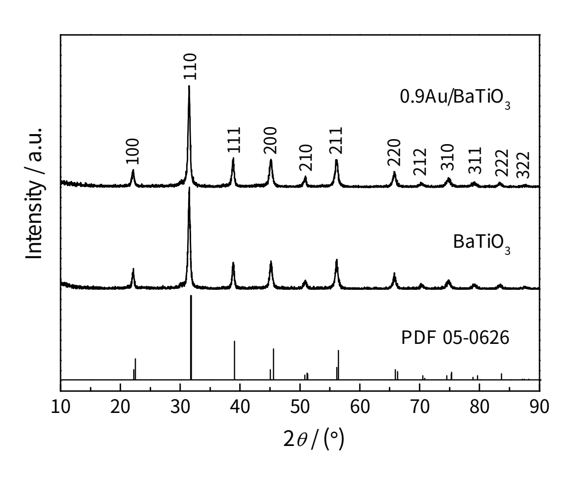


图1 $BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$样品的XRD图谱以及$BaTiO_3$的标准XRD衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of $BaTiO_3$ and 0.9Au/$BaTiO_3$ sample and standard XRD pattern for $BaTiO_3$

图3给出了Au纳米颗粒在$BaTiO_3$表面的生长机理示意图。$BaTiO_3$的等电点约为9.0[16]，当溶液的pH值大于9.0时$BaTiO_3$纳米颗粒表面呈现出负电性，当溶液的pH小于9.0时$BaTiO_3$纳米颗粒表面表现出正电性。将氯金酸溶液滴加到$BaTiO_3$纳米颗粒的悬浮液中，此时混合液的pH值约为6.2，表明$BaTiO_3$纳米颗粒表面带正电。带正电的$BaTiO_3$纳米颗粒，因静电作用将带负电的氯金酸根离子($AuCl_4^-$)吸附在其表面。$BaTiO_3$纳米颗粒受紫外光激发产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)。这些光生电荷向表面迁移，其中h^+与溶液中的草酸铵反应，抑制了光生电荷的复合。光生电子还原表面吸附的$AuCl_4^-$生成Au原子，并在$BaTiO_3$表面形成Au晶核。同时，$BaTiO_3$受激产生的e^-迅速迁移至Au晶核，促进还原反应继续进行，使晶核逐渐生长成Au纳米颗粒。研究表明，暴露不同晶面的TiO_2光催化剂，其表面生长的Au纳米颗粒粒径大小不一[17]。其原因是，TiO_2各晶面的表面能和反应活性不同，对Au原子显示出不同的结合能力，在其表面形成粒度不均的Au纳米颗粒[17,18]。根据TEM分析，本文制备的$BaTiO_3$纳米颗粒具有多晶体特征(如图2a插图所示)，其表面分布着不同晶面，各晶面间表面能的差异导致$BaTiO_3$表面形成粒径不均的Au纳米颗粒。

图4a给出了$BaTiO_3$和Au/$BaTiO_3$样品的紫外-可见光漫反射光谱，图4b给出了相应的一阶微分漫反射光谱，其峰值对应的波长为样品的光吸收边。由图4可见：$BaTiO_3$在~394 nm附近显示出陡峭的吸收边，此吸收边源于电子由价带向导带的跃迁[19]，可计算出所得$BaTiO_3$的带隙约为3.15 eV。沉积Au后Au/$BaTiO_3$样品的漫反射光谱在~560 nm处出现明显的吸收峰，且其强度随Au含量的增加而逐渐增强。该吸收峰归因于Au纳米颗粒的表面等离子体共振吸收效应(SPR)[20]。可以看出，SPR效应未对复合物中$BaTiO_3$的光吸收边产生显著影响。

荧光光谱(PL)可用来研究光催化剂中光生电荷的行为。图5给出了$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$样品的PL光谱。可以看出：两种样品在~548 nm处出现了发射峰，这主要是光生电子和空穴的复合所致[21]。

与$BaTiO_3$单体相比，0.9Au/$BaTiO_3$样品荧光发射峰的强度明显减弱。这说明，表面修饰Au纳米颗粒抑制了$BaTiO_3$中光生电荷的复合，有利于光催化性能的提高。

图6a给出了在模拟太阳光的照射下$BaTiO_3$和Au/$BaTiO_3$样品对MB的光催化降解率与时间的关系。为了更加准确地评估样品的光催化性能，同时进行了空白和吸附实验。空白实验结果表明：在未加催化剂的条件下MB光照6 h后的自降解率约为12%，表明MB具有较好的稳定性。吸附实验结果表明：在暗室中搅拌30 min后MB分子在催化剂表面达到吸附平衡，吸附率为4.1%~6.5%，说明催化剂对MB的吸附作用较弱(图6b)。以$BaTiO_3$作为催化剂时MB的降解率随着光照时间的延长而逐渐增

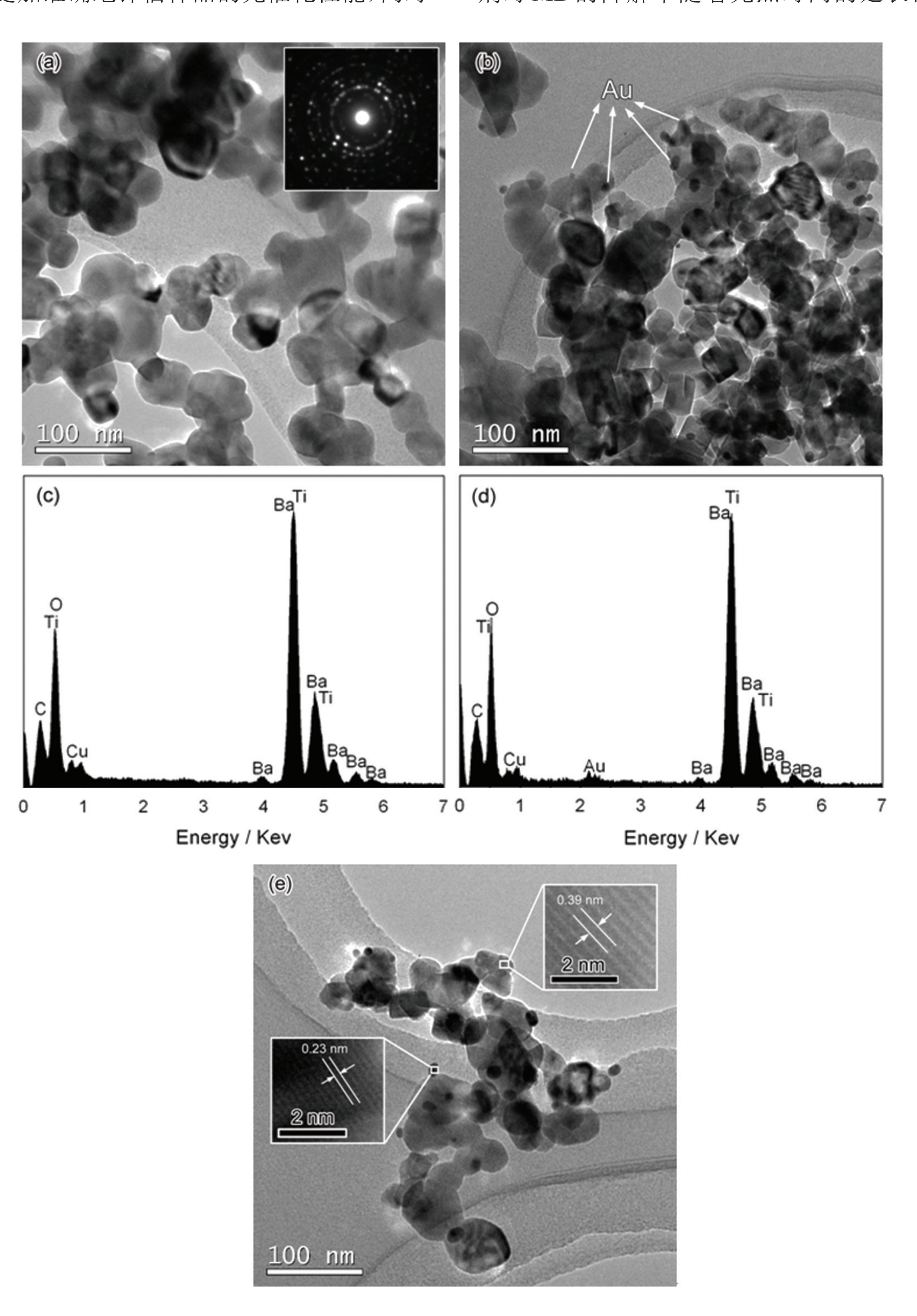


图2 $BaTiO_3$和Au/$BaTiO_3$样品的TEM照片和EDX能谱图

Fig.2 TEM images of $BaTiO_3$and 0.9Au/$BaTiO_3$ (a, b); EDX spectra of $BaTiO_3$ and 0.9Au/$BaTiO_3$ (c, d) and HRTEM image of 0.9Au/$BaTiO_3$ (e)

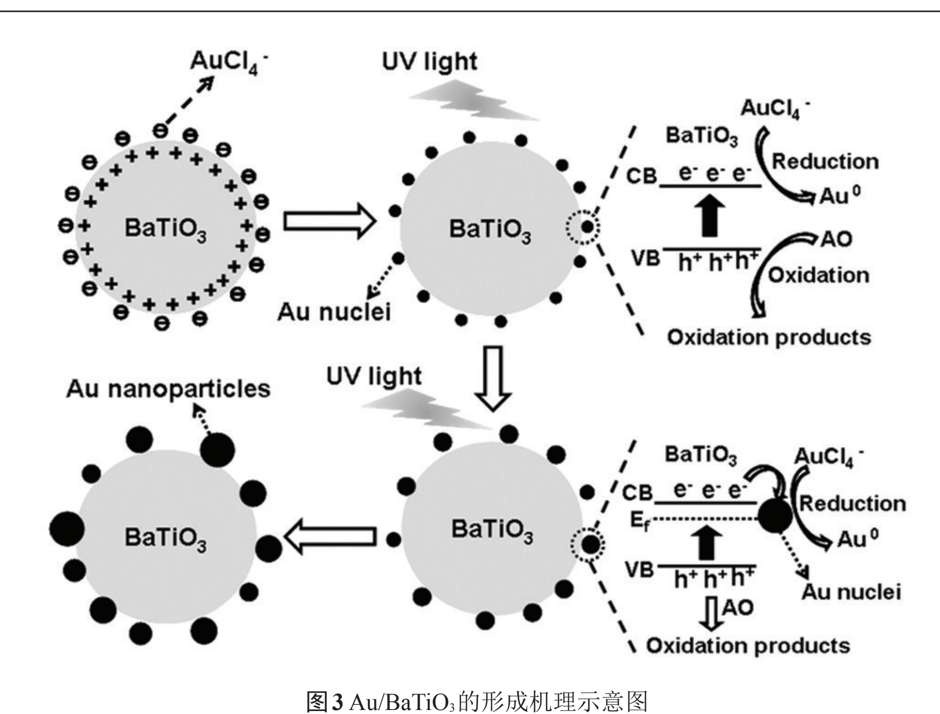


图3 Au/$BaTiO_3$的形成机理示意图

Fig.3 Schematic illustration of the formation mechanism for Au/$BaTiO_3$

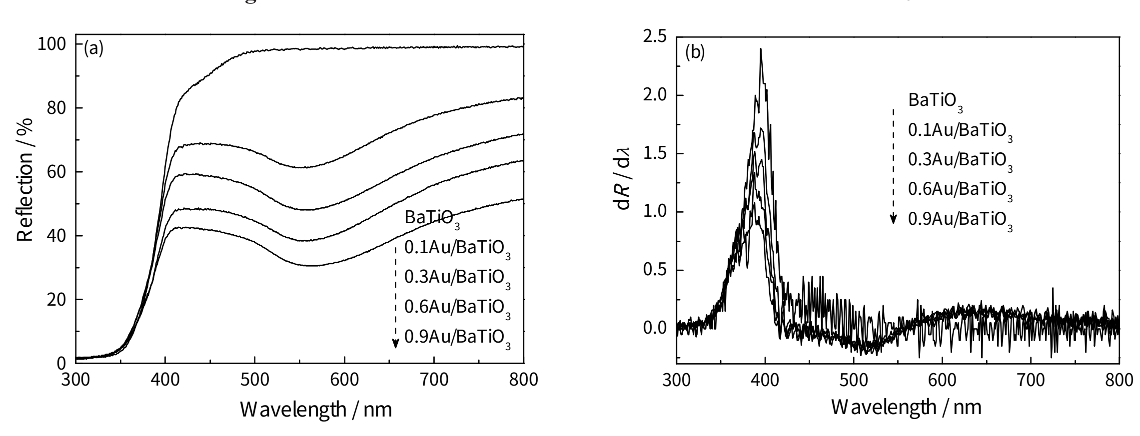


图4 $BaTiO_3$和Au/$BaTiO_3$样品的紫外-可见光漫反射光谱以及相应的一阶微分漫反射光谱

Fig.4 UV-visible diffuse reflectance spectra of the $BaTiO_3$ and Au/$BaTiO_3$ sample(a) and the corresponding first derivative of the spectra (b)

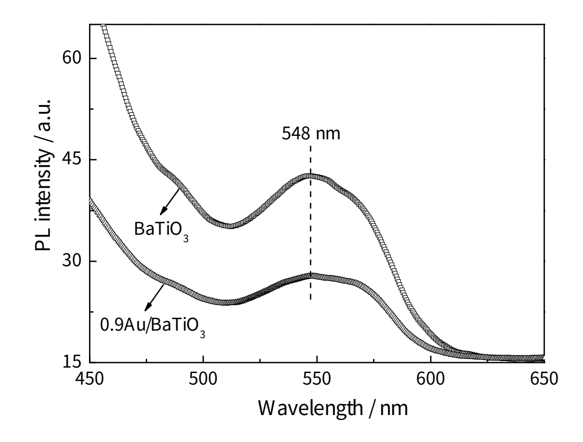
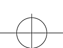


图5 $BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$样品的PL光谱

Fig.5 PL emission spectra of $BaTiO_3$ and 0.9Au/$BaTiO_3$ sample

大，反应6 h后样品对MB的降解率为29%，说明$BaTiO_3$纳米颗粒对MB具有一定的光催化活性。在$BaTiO_3$表面沉积一定量的Au纳米颗粒后，复合样品对MB的降解率得到显著提升。经光照6 h后样品0.1Au/$BaTiO_3$，0.3Au/$BaTiO_3$，0.6Au/$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$对MB的降解率分别达到~39.1%，~53.8%，~59.5%和~60.0%。这些结果表明，适量Au的修饰可以有效改善$BaTiO_3$的模拟太阳光光催化降解活性。$BaTiO_3$和0.9Au/$BaTiO_3$样品的可见光光催化活性，如图6c所示。可以看出，用Au纳米颗粒修饰后$BaTiO_3$的可见光光催化性能明显提高。

除光催化降解效率外，催化剂的稳定性是影响其催化性能的另一关键因素。用循环催化实验考察样品0.9Au/$BaTiO_3$的光催化稳定性，结果如图7所示。从图7可以看出：经过5次循环使用，MB的降解率仍保持在55%以上。这个结果表明，Au/$BaTiO_3$复合物具有良好的光催化稳定性。



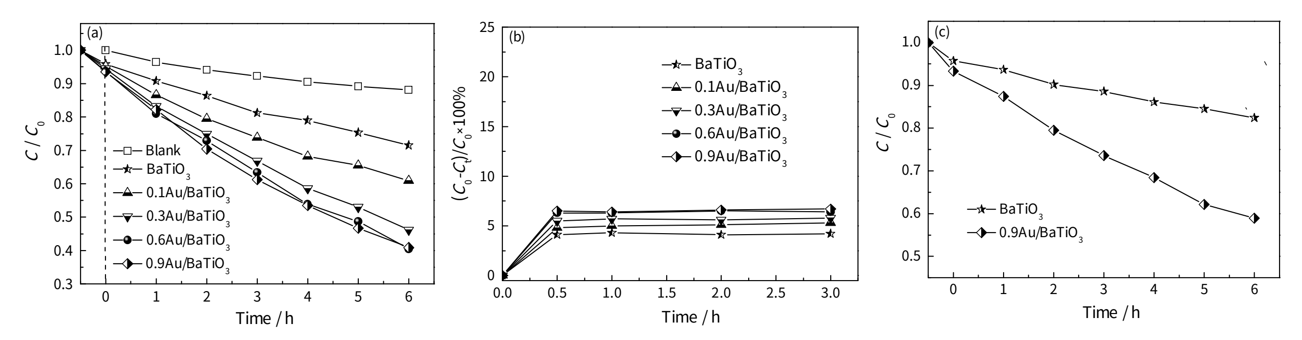


图6 $BaTiO_3$和$Au/BaTiO_3$样品对MB的吸附率、模拟太阳光和可见光光催化降解活性

Fig.6 Photocatalytic degradation of MB using $BaTiO_3$ and $Au/BaTiO_3$ under simulated sunlight irradiation (a), adsorption of MB on the prepared samples (b) and Photocatalytic degradation of MB using $BaTiO_3$ and $0.9Au/BaTiO_3$ under visible light irradiation (c)

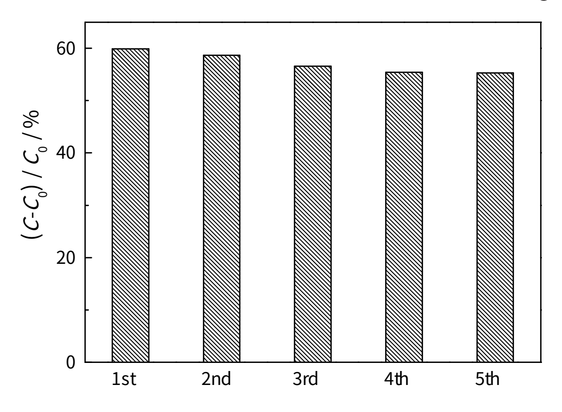


图7 $0.9Au/BaTiO_3$光催化降解MB的循环实验

Fig.7 Cycling runs for the photocatalytic degradation of MB over $0.9Au/BaTiO_3$ sample

图8a~d给出了Au纳米颗粒改善$BaTiO_3$模拟太阳光光催化性能的机理示意图。在模拟太阳光(波长范围300~2500 nm)的辐照下$BaTiO_3$中电子由价带被激发至导带,形成光生电子(e^-)和空穴(h^+)。同时,粒径相对较大的Au纳米颗粒吸收特定波长范围的可见光,产生表面等离子体共振效应(SPR)[22,23]。在该效应的作用下,一方面Au纳米颗粒费米能级附近的电子被激发至表面等离子态(SP),SP态的电位(−1.55 V)比$BaTiO_3$的导带电位(−0.72 V)更负[24,25],使SP态电子容易注入到$BaTiO_3$的导带,达到类似光敏化的改性效果,并在Au纳米颗粒表面富集光生空穴(图8a和b)[12]。这实现了拓展光响应范围和增加光

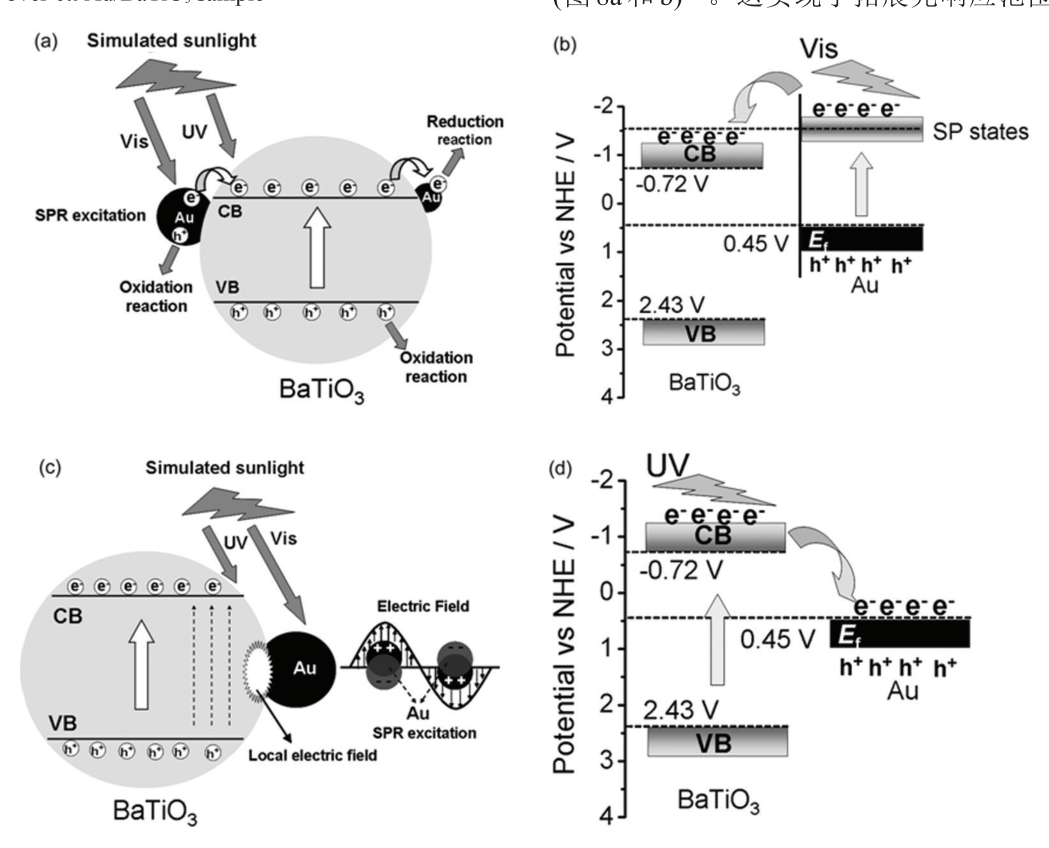
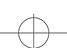


图8 Au纳米颗粒改善$BaTiO_3$模拟太阳光光催化性能的机理示意图

Fig.8 Schematic illustration of the promotion mechanism of Au particles on the simulated sunlight photocatalytic activity of $BaTiO_3$



生电荷数量的目的。另一方面，SPR 效应引起 Au 纳米颗粒附近的电场显著增强，这个局域电场促进了 $BaTiO_3$ 中光生电荷的分离(图 8c)[11]。此外，粒径较小的 Au 纳米颗粒主要作为光生电子的陷阱[22]，Au 费米能级的电位(0.45 V)比 $BaTiO_3$ 导带的电位更正，导致 $BaTiO_3$ 导带上的光生电子向 Au 纳米颗粒迁移并被其俘获，有利于光生电子和空穴的进一步分离(图 8d)[11,26]。因此，基于 Au 纳米颗粒的表面等离子体共振效应以及对光生电子的俘获作用[27]，扩大了催化剂的光吸收范围并提高了其光催化降解效率。

3 结论

用光还原法将粒径为5~20 nm的Au纳米颗粒沉积在平均粒径约为55 nm的 $BaTiO_3$ 颗粒表面，可制备 Au/$BaTiO_3$ 复合光催化剂。Au/$BaTiO_3$ 对~560 nm 处的可见光吸收较强，Au 纳米颗粒抑制了 $BaTiO_3$ 中光生电荷的复合。沉积适量的Au明显改善了 $BaTiO_3$ 模拟太阳光光催化降解染料的活性。这可归因于 Au 纳米颗粒的表面等离子体共振效应以及对光生电子的俘获作用。同时，Au/$BaTiO_3$ 复合物还具有良好的光催化稳定性。

参 考 文 献

[1] Fox M A, Dulay M T. Heterogeneous photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1993, 93 (1): 341

[2] Hoffmann M R, Martin S T, Choi W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis [J]. Chem. Rev., 1995, 95 (1): 69

[3] Wang R Y, Ao W, Chen M, et al. Effect of calcination temperature on photocatalytic property of N-doped titania hollow microspheres [J]. Chin. J. Mater. Res., 2015, 29(6): 434
(王如意, 敖 卫, 陈 苗等. 煅烧温度对N掺杂 TiO_2 中空介孔微球光催化性能的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(6): 434)

[4] He M Y, Zhang H, Dai Y T, et al. Preparation and photocatalytic activity of sepiolite/flower-like BiOCl nanocomposites [J]. Chin. J. Mater. Res., 2015, 29(3): 178
(何明乙, 张 欢, 戴亚堂等. 海泡石-花球状BiOCl纳米复合材料的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(3): 178)

[5] Wang W P, Yang H, Xian T, et al. Polyacrylamide gel synthesis of $BaTiO_3$ nanoparticles and its photocatalytic properties for methyl red degradation [J]. Chinese. J. Catal., 2012, 33(2): 354
(王伟鹏, 杨 华, 县 涛等. $BaTiO_3$ 纳米颗粒的聚丙烯酰胺凝胶法合成及光催化降解甲基红性能 [J]. 催化学报, 2012, 33(2): 354)

[6] Wang P G, Fan C M, Wang Y W, et al. A dual chelating sol-gel synthesis of $BaTiO_3$ nanoparticles with effective photocatalytic activity for removing humic acid from water [J]. Mater. Res. Bull., 2013, 48 (2): 869

[7] Cui Y F, Briscoe J, Dunn S. Effect of ferroelectricity on solar-light-driven photocatalytic activity of $BaTiO_3$-influence on the carrier separation and stern layer formation [J]. Chem. Mater., 2013, 25(21): 4215

[8] Devi L G, Krishnamurthy G. TiO_2- and $BaTiO_3$-assisted photocatalytic degradation of selected chloroorganic compounds in aqueous medium: correlation of reactivity/orientation effects of substituent groups of the pollutant molecule on the degradation rate [J]. J. Phys. Chem. A, 2011, 115 (4): 460

[9] Cui Z K, Mi L W, Fa W J, et al. Preparation and photocatalytic performance of Pt/BiOCl nanostructures [J]. Chin. J. Mater. Res., 2013, 27(6): 583
(崔占奎, 米立伟, 法文君等. Pt/BiOCl纳米结构的制备及其光催化性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(6): 583)

[10] Xian T, Yang H, Di L J, et al. Enhanced photocatalytic activity of $SrTiO_3$ particles by surface decoration with Ag nanoparticles for dye degradation [J]. Phys. Scr., 2015, 90(5): 055801

[11] Linic S, Christopher P, Ingram D B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy [J]. Nature Mater., 2011, 10(12): 911

[12] Wang C L, Astruc D. Nanogold plasmonic photocatalysis for organic synthesis and clean energy conversion [J]. Chem. Soc. Rev., 2014, 43(20):7188

[13] Liu J W, Sun Y, Li Z H. Ag loaded flower-like $BaTiO_3$ nanotube arrays: Fabrication and enhanced photocatalytic property [J]. Crystengcomm, 2012, 14(4): 1473

[14] Su R, Shen Y J, Li L L, et al. Silver-modified nanosized ferroelectrics as a novel photocatalyst [J]. Small, 2014, 11(2): 202

[15] Zhang S W, Zhang B P, Li S, et al. SPR enhanced photocatalytic properties of Au-dispersed amorphous $BaTiO_3$ nanocomposite thin films [J]. J. Alloys Compd., 2016, 654: 112

[16] Karunakaran C, Anilkumar P, Gomathisankar P. Photoproduction of iodine with nanoparticulate semiconductors and insulators [J]. Chem Cent J., 2010, 5(1): 1

[17] Xing M Y, Yang B X, Yu H, et al. Enhanced photocatalysis by Au nanoparticle loading on TiO_2 single-crystal(001) and(110) facets [J]. J. Phys. Chem. Lett., 2013, 4(22): 3910

[18] Auer S, Frenkel D. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy [J]. Nature, 2001, 413(6857): 711

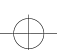
[19] Lin X P, Xing J C, Wang W D, et al. Photocatalytic activities of heterojunction semiconductors Bi_2O_3/$BaTiO_3$: A strategy for the design of efficient combined photocatalysts [J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(5352): 836

[20] Yang J, Wang X H, Chen Y M, et al. Enhanced photocatalytic activities of visible-light driven green synthesis in water and environmental remediation on Au/Bi_2WO_6 hybrid nanostructures [J]. RSC Adv., 2015, 5(13): 9771

[21] Yamada Y, Kanemitsu Y. Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors [J]. J. Lumin., 2013, 133(1): 30

[22] Patra B K, Guria A K, Dutta A, et al. Au-SnS hetero nanostructures: size of Au matters [J]. Chem. Mater., 2014, 26(24): 7194

[23] Xu D B, Yang S B, Jin Y, et al. Ag-decorated $ATaO_3$(A = K, Na) nanocube plasmonic photocatalysts with enhanced photocatalytic water-splitting properties [J]. Langmuir, 2015, 31(35): 9694



[24] Hou W B, Hung W H, Pavaskar P, et al. Photocatalytic conversion of CO_2 to hydrocarbon fuels via plasmon-enhanced absorption and metallic interband transitions [J]. ACS Catal., 2011, 1(8): 929
[25] Xian T, Yang H, Di L J, et al. Enhanced photocatalytic activity of $BaTiO_3$@g-C_3N_4 for the degradation of methyl orange under simulated sunlight irradiation [J]. J. Alloys Compd., 2015, 622: 1098
[26] Jiang H Y, Cheng K, Lin J. Crystalline metallic Au nanoparticle-loaded a-Bi_2O_3 microrods for improved photocatalysis [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2012, 14(35): 12114
[27] Yan J Q, Wu G J, Guan N J, et al. Synergetic promotion of the photocatalytic activity of TiO_2 by gold deposition under UV-visible light irradiation [J]. Chem. Commun., 2013, 49(100): 11767

(责任编辑:黄 青)

